# ÜBER EINIGE
# ABKÖMMLINGE DES PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER UNIVERSITÄT

ROSTOCK

VORGELEGT

VON

**DIONYSIUS von KARCHOWSKI**

AUS POSEN

POSEN.
GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.
1891.

# ÜBER EINIGE
# ABKÖMMLINGE DES PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER UNIVERSITÄT

ROSTOCK

VORGELEGT

VON

**DIONYSIUS von KARCHOWSKI**

AUS POSEN

POSEN.
GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.
1891.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Seinem teuren Bruder

*Dr. Johann von Karchowski*

als ein geringes Zeichen

innigster Liebe

gewidmet

vom

*Verfasser.*

# EINLEITUNG.

Ebenso wie Fittig durch seine bekannte Synthese ein neues ergiebiges Feld zur Schaffung und Erforschung der mannigfaltigsten Homologen des Benzols erschloss, führte uns A. Michaelis durch synthetische Darstellung des Triphenylphosphins aus Brombenzol, Phosphorchlorür und Natrium[1]) in ein bis dahin unbekanntes Gebiet tertiärer aromatischer Phosphine, Arsine und Stibine hinein.

Der Rahmen meiner Schrift gestattet mir nicht, eine wenn auch nur gedrängte Uebersicht dessen zu bringen, was auf den uns von beiden Forschern angebahnten Wegen bis heute geleistet worden, es mag daher genügen, wenn ich sage, dass die meisten Monohalogenderivate der Reihen: $C_6H_5^-$, $C_7H_7^-$ und $C_8H_9^-$ neben vielen doppelt halogenierten Verbindungen zu analogen Synthesen bereits verwandt worden und die entstandenen Produkte theils schon erforscht, theils auch einer genaueren Prüfung unterzogen sind.

Bei Anwendung von Halogenderivaten noch höherer Ordnung war es nicht ausgeschlossen, dass einerseits der synthetische Verlauf weniger günstig sein könnte, andererseits die sonst normal gebildeten Produkte nicht das gleiche

[1]) Ber. d. chem. Ges. XV. 1610.

Verhalten zeigen dürften, wie bereits erforschte Verbindungen analoger Konstitution. Mit Rücksicht darauf nun bin ich von dem Herrn Professor Dr. A. Töhl veranlasst worden, aus dem symmetrischen Brompseudocumol (1, 2, 4, 5) und Aethylbromid nach Fittig das unbekannte symmetrische Aethylpseudocumol aufzubauen und dessen Verhalten gegen conc. $H_2SO_4$ aufzuklären, von dem Herrn Professor Dr. A. Michaelis dagegen, aus eben diesem Bromprodukt und $PCl_3$ resp. $AsCl_3$ und $SbCl_3$ das Tripseudocumylphosphin-, arsin- und stibin darzustellen, um diese tertiären aromatischen Basen dann zu charakterisieren.

Das symmetrische Brompseudocumol ist für synthetische Zwecke besonders aus dem Grunde ein günstiges Material, weil es leicht in grösserer Menge und in reinem Zustande gewonnen werden kann. Nach den Angaben von Beilstein und Kögler,[1]) sowie Ernst und Fittig[2]) entsteht es direkt durch Bromieren von Pseudocumol in der Kälte bei Jodgegenwart und zwar tritt das Bromatom nur einfach und fast ausschliesslich an die 4 symmetrische Stelle in den Benzolkern auch dann, wenn man Brom in molecularem Verhältniss darauf einwirken lässt.[3]) Durch Absaugen des beim Bromieren sich bildenden Breis nach dem üblichem Auswaschen mit verdünnter Kalilauge und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man es völlig frei von den beiden möglichen flüssigen Isomeren. Es schmilzt in reinem Zustande bei 72—73°.

---

[1]) Ann. d. Chem. 137, S. 323.
[2]) „ „ „ 139, S. 188.
[3]) Dissert. 1890: A. Walcka, Rostock.

# Das symmetrische Aethylpseudocumol und sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure.

Das Verfahren bei der Synthese des Aethylpseudocumols (Aethyltrimethylbenzols 1, 2, 4, 5) war folgendes:

18 bis 20 gr. blank geschnittenes metallisches Natrium (6–8 gr. im Ueberschuss) wurden mit ein wenig wasserfreiem Aether in $^1/_3$ Liter-Kolben gebracht und derselbe mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Darauf wurden 50 gr. des nach obiger Art erhaltenen, völlig reinen und trocknen Brompseudocumols in aetherischer Lösung mit 35 gr. Bromäthyl ($^3/_4$ der berechneten Menge) von oben durch den Kühler in das Kölbchen hineingegossen. Um das Gemisch vor dem beeinträchtigenden Einfluss feuchter Luft zu schützen, wurde das obere Ende des Kühlers mit nach unten gebogenem, langem Chlorcalciumrohr versehen. Da die Reaktion stets sofort begann und heftig zu werden drohte, so wurde sie namentlich in den ersten Stunden durch sorgfältige Abkühlung des Wasserbades mittelst Eis gemässigt. In 24 Stunden war der Process beendet; doch hat es sich als zweckmässig erwiesen, zum Schluss noch das Wasserbad einige Zeit bis ungefähr auf 40° zu erwärmen, um noch die mit blauem, pulverigen Reaktionsprodukt beschlagenen Natriumstücke zur Wirkung kommen zu lassen.

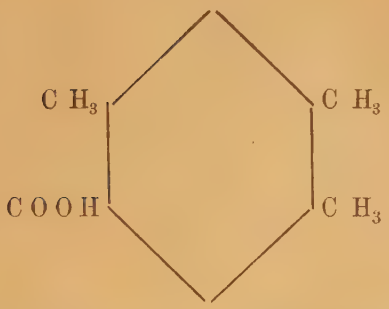
Auf diese Weise wurden der Reihe nach 19 Synthe angesetzt, als sich beim Fraktionieren der aus den ersten gewonnen Produktes eine nur sehr knappe Ausbe erwarten liess. Aber auch von diesen 19 Synthesen ren nur 67 gr. des reinen Aethylpseudocumols zu gew nen, eine Ausbeute, die für weitgehende Untersuchung kaum ausreichen durfte. Es ist dies ein schön aromatis riechender, flüssiger, bei 22° noch nicht erstarrender K per, dessen Siedepunkt gegen 30° höher als der des Pse documols — nämlich bei 206—208° liegt (also entsp chend der Regel über die Steigerung des Siedepunkt bei den Homologen des Benzols).

Elementaranalyse:

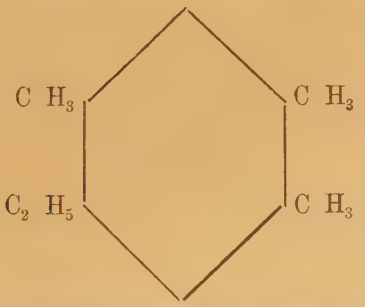
0,1372 angewandter Substanz lieferte mit Cu 0 verbrann 0,4492 $CO_2$ und 0,1380 $H_2O$. Für $C_{11}H_{16}$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C: | 89,19 | 89,3 % |
| H: | 10,81 | 11,07 % |

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs, die eigentlich schon in der Art der Fittig'schen Synthese gegeben ist fand ihren Ausdruck in dem Oxydationsprodukte, das ich durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff gewann. 5 gr. Aethylpseudocumol wur den mit der 6 fachen Menge Salpetersäure und 30 fache Menge Wasser zusammengebracht und das Gemisch i einem Kolben am Rückflusskühler 48 Stunden in gelinden Sieden erhalten. Der sonst fast ausnahmslos geltende Regel zufolge war es zu erwarten, dass bei diesem Ver fahren zunächst die Aethylgruppe der Oxydation unter liegen würde und in der That lieferte das Oxydationspro dukt, auf übliche Weise durch Reduktion mit Zinn un Salzsäure gereinigt und zuletzt sublimirt, eine Säure, di bei 148° schmolz. Es ist dies der Schmelzpunkt der Du rylsäure:

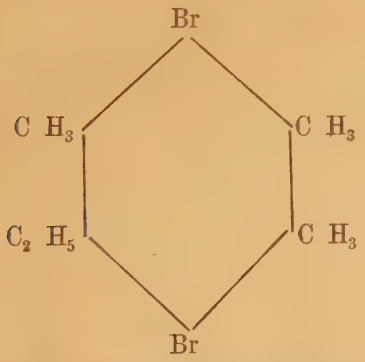



und mithin hat der entstandene Kohlenwasserstoff die Konstitution:




Zur Charakterisirung des Kohlenwasserstoffs habe ich zunächst ein Dibromprodukt hergestellt.

Das Dibromtrimethyläthylbenzol




ensteht ganz rein, wenn man den Kohlenwasserstoff bei

Gegenwart von etwas Jod in der Kälte mit überschüssigem Brom allmälig versetzt und das Gemisch unter Umschütteln noch einen Tag stehen lässt. Mit verdünnter Natronlauge vom überschüssigen Brom befreit, löst sich das Dibromderivat verhältnissmässig schwer in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln die bei 218° schmelzen.

Brombestimmung:

0.3472 gr. Substanz lieferten nach der Methode von Carius mit conc. $HNO_3$ und $AgNO_3$ im zugeschmolzenen Rohr 0,4241 Ag. Br., darin also: 0,1806 Br.

Für $C_{11} H_{14} Br_2$

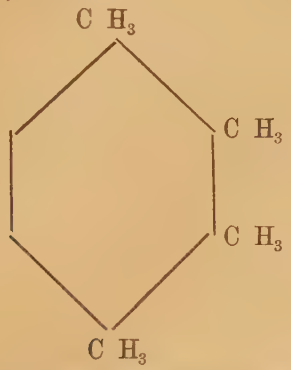
| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Br. | 52,28% | 52,02% |

Um das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs gegen concentrierte Schwefelsäure fesstzustellen, habe ich den Weg eingeschlagen, der mir durch O. Jacobsens elegant ausgeführte Arbeiten über das analoge Tetramethylbenzol: das Durol geboten war.[1])

Der genannte Forscher machte die Wahrnehmung, dass dieser symmetrische Kohlenwasserstoff unter Einwirkung von conc. Schwefelsäure ganz merkwürdige Umwandlung erfahre. Während nämlich aus Durol mittelst Schwefelsäurechlorhydrin die Durolmonosulfosäure als Chlorid entsteht und dieselbe auch durch gewöhnliche Schwefelsäure bei kurz dauernder Einwirkung gewonnen werden kann, resultierte nach 4 bis 5 tägiger Einwirkung von conc. $H_2SO_4$ auf Durol unter häufig wiederholtem Schütteln ein Gemenge, dem der ursprüngliche Kohlenwasserstoff nicht mehr zu Grunde liegen konnte. Es bildeten sich dabei zwei Schichten, von denen weder die in Wasser

[1]) Ber. d. chem. Ges. XIX S. 1209.

lösliche als die wohl charakteresierte Durolsulfosäure, noch auch die unlösliche als Durol selbst erkannt werden konnte. In der löslichen Schicht wurden drei Sulfosäuren gefunden und zwar — wie weitere Forschungen ergaben — eine Sulfosäure des Prehnitols:




und zwei andere, die durch Abspaltung das Pseudocumol lieferten. Die Feststellung des Prehnitols geschah auf dem Wege vorsichtiger Oxydation des abgespaltenen Kohlenwasserstoffs; ihr Produkt war die Prehnitylsäure von der Konstitution: $C_6\ H_2\ \overset{1}{C}H_3\ \overset{2}{C}H_3\ \overset{3}{C}H_3\ \overset{4}{C}O\,O_4$. In der anderen Schicht, die in Wasser nicht zu lösen war, erkannte O. Jacobsen das Hexamethylbenzol. Es war damit klar erwiesen, dass die conc. Schwefelsäure in diesem Falle, wie ja auch in zahlreichen anderen, eine Umlagerung bewirkt hatte, mit der die Bildung höherer und niederer Homologen, resp. deren Sulfosäuren verknüpft war. Auch sonst wurde stets neben einer durch conc. Schwefelsäure bewirkten Umlagerung gleichzeitig eine Anlagerung von Seitengruppen einerseits, andererseits ein Verlust derselben konstatiert.

Da nun das von mir dargestellte Aethylpseudocumol die Anordnung der Seitengruppen mit dem Durol gemein hatte, so war es von Interesse festzustellen, ob und was für eine Umwandlung es durch conc. Schwefelsäure er-

fahren und ob dabei nicht etwa auch ein Hexaderivat entstehen würde.

Dem Jacobsen'schen Verfahren entsprechend habe ich 30 gr. Aethylpseudocumol in die doppelte Menge concentrierter Schwefelsäure eingetragen und einer dreiwöchentlichen Einwirkung unter alltägigem Umschütteln ausgesetzt. Alsdann wurde dieselbe unterbrochen, die oben befindliche Schicht von anscheinend unverändertem Kohlenwasserstoff abgehoben und die schwefelsaure Lösung mit wenig Eis (ca. 50 gr.) versetzt. Die beobachteten Verhältnisse schienen Anfangs denjenigen zu entsprechen, welche bei ebensolcher Behandlung des Durols und auch des Pentamethylbenzols wahrgenommen wurden und die sich namentlich in einem starken Geruch nach schwefliger Säure und in der Trennung des Gemisches in zwei Schichten kenntlich machten. Die untere war die überschüssige, schwach violett gefärbte Schwefelsäure, die obere stellte eine dicke, fasst schwarze, in dünneren Theilen dunkelviolett gefärbte Masse dar, in der ich neben Sulfonsäuren einen neugebildeten höheren Kohlenwasserstoff, etwa ein Hexaderivat zu finden hoffte. Auf Zusatz von Wasser jedoch zu der durch Absaugen isolierten Masse stellte es sich heraus, dass ein solcher in derselben nicht vorhanden war; die ganze feste Schicht war offenbar weiter nichts als nur eine oder auch mehrere Sulfonsäuren, da sie sich vollständig (mit blau-violetter Farbe) in Wasser löste. Es war nun allerdings noch möglich, ein neues höheres Homologes aus der oben erwähnten, abgehobenen, flüssigen Kohlenwasserstoffschicht zu isolieren; doch auch hier entsprach eine recht sorgfältige Fraktionierung nicht den ursprünglichen Vermuthungen. Alles bis auf einen ganz geringen, bräunlichen, nicht mehr destillierbaren Rest ging bei der oben angegebenen Siedetemperatur des synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffs über. Trotz alledem war es aber nicht ausgeschlossen, dass die conc. Schwefelsäure eine Aenderung

in der Anordnung von Seitengruppen bewirkt hat, ohne dass sich höhere Homologe dabei gebildet hätten, und dass eine solche Umbildung sich in der Sulfosäure resp. in den Sulfosäuren vorfinden würde. Klarheit darüber musste mir der aus der Sulfosäure gewonnene Kohlenwasserstoff verschaffen und zwar entweder durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel (hier namentlich verd. $HNO_3$) oder auch durch vergleichbare Derivate.

Es hat sich nun durch das Bariumsalz und das Sulfamid erwiesen, dass in der wasserlöslichen Masse eine einheitliche Sulfosäure vorhanden war und zwar eine solche, die neben drei Methylgruppen, eine Aethylgruppe am Benzolkern hatte. Ihr Bariumsalz, das:

Trimethyläthylbenzolsulfosaures Barium

$[C_{11}\ H_{15}\ (SO_3)]_2\ Ba + H_2O$

ist sowohl in kaltem, wie in heissen Wasser schwer löslich. Es krystallisiert krustenförmig aus heisser Lösung in weissen schwach schimmernden Blättchen aus, die ein Molecul $H_2O$ enthalten.

Krystallwasserbestimmung:

0,5965 gr. lufttrockenes Bariumsalz ergaben beim Erhitzen auf 140—150° 0,5780 gr. krystallwasserfreies Salz, entsprechend einem Gewichtsverlust won 0,0185 gr.

Für $(C_{11}\ H_{15}\ SO_3)_2\ Ba + H_2O$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| 3.04% | 3.10% |

Bariumbestimung:

0,4030 gr. krystallwasserfreies Bariumsalz ergaben 0,1598 gr. Ba $SO_4$, hierin also 0,0939 Ba.

Für $(C_{11}\ H_{15}\ SO_3)_2\ Ba$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| 23.18% | 23,3% |

Das in üblicher Weise hieraus Dargestellte Natriu
salz ging, im rohen Zustande mit $PCl_3$ behandelt, in e
flüssiges Sulfochlorid und dieses dann mit concentrierte
Ammoniak in das entsprechende:

Aethyltrimethylbenzolsulfamid

$(C_{11} H_{15} SO_2 NH_2)$

über. Dasselbe ist schon im kalten Alkohol leicht löslic
und bildet, aus verdünnter alkoholischer Lösung umkry
stallisiert, zarte Nadeln, die bei 153° ihren Schmelzpunk
haben.

Auch behufs Darstellung des oben erwähnter Sulfo
säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs wurde da
aus dem Bariumsalz gewonnene Natriumsalz ohne weite
res verwendet. Die vollständige Umsetzung mit conc. Salz
säure im zugeschmolzenen Rohr erfolgte bei 180° binner
2 Stunden. Die Siedetemperatur des abgespaltenen Produ
ktes stimmte mit der des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs
überein. Bei 206—209° ging alles bis auf nicht mehr
destillierbare Zersetzungsprodukte über.

Mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod in
der Kälte und im Dunklen behandelt, lieferte der abge
spaltene Kohlenwasserstoff ein Dibromid, welches in sei
ner Krystallform (feine Nadeln) sowohl, wie auch ganz
besonders im Schmelzpunkt (217—218°) dem oben er
wähnten Dibromäthylpseudocumol vollständig glich.

Die bis jetzt kurz beschriebenen Verhältnisse wichen
also gerade in wesentlichen Punkten von denjenigen ab,
die Jacobsen beim Durol festgestellt hatte:

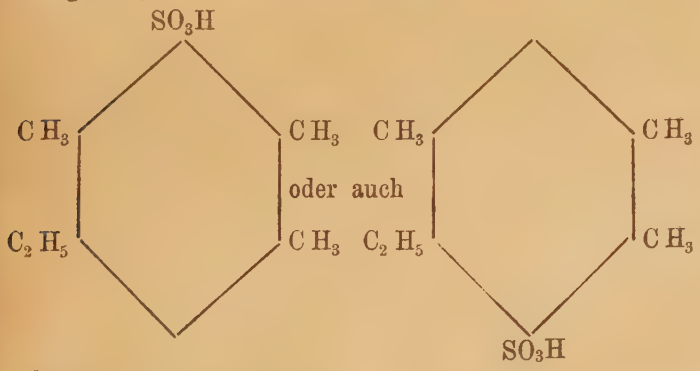
1) die nach Abhebung des unangegriffenen Kohlen
wasserstoffs zurückgebliebene Masse löste sich in
Wasser völlig auf,
2) in dieser Masse fand sich kein Gemenge von Sul
fosäuren, sondern eine einheitliche Sulfosäure vor,
wofür neben dem einheitlich krystallisierenden Ba-

riumsalz ganz besonders das einheitliche Sulfamid spricht,

3) die abgehobene Kohlenwasserstoffschicht glich in ihrer Siedetemperatur (und auch in dem charakterististhen Geruch) dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff und

4) dieselbe lieferte ein Dibromprodukt, das mit dem oben beschriebenen Dibromäthylpseudocumol, wegen seiner Krystallform wie auch des Schmelzpunktes, als identisch betrachtet werden darf.

Ein Versuch, aus dem abgespaltenen Kohlenwasserstoff durch Oxydation auch noch eine Trimethylcarbonsäure zu gewinnen scheiterte in Folge Mangels an Material. Einige Tropfen desselben lieferten nur sehr wenig unreines Produkt, aus dem nach unvollständig durchgeführter Reinigung eine kärgliche Menge des Oxydationsproduktes restierte, die zwischen 139° und 144° schmolz. Doch dürfte wohl auch ohne diese erwünschte Bestätigung die Behauptung richtig sein, dass gegen die sonst vielfach sich wiederholenden Beobachtungen die conc. Schwefelsäure in dem vorliegenden Falle keine umwandelnde Wirkung ausgeübt, sondern vielmehr nur eine Monosulfosäure erzeugt hat, der entweder die Formel:




zukommt.

Welche nun von den beiden Konstitutionsformeln

obiger Sulfosäure zuzuschreiben war, habe ich durch spätere Versuche zu ermitteln gesucht. Es war zunächst wichtig zu erfahren, ob durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf den ursprünglichen Kohlenwasserstoff ($SO_2{-}^{OH}_{Cl}$ pflegt keine Aenderung in der Anordnung der Seitengruppen zu verursachen:), eine mit der obigen identische Sulfosäure entstehen würde. Zu dem Zwecke wurde die noch übrige Kohlenwasserstoffmenge (24—25gr) in $^5/_4$ der berechneten Menge $SO_2{-}^{OH}_{Cl}$ allmälig eingetragen. Unter stürmischer Reaktion und heftiger Entwickelung von Salzsäuregas löste sich dieselbe zu einem rothgefärbten Produkt auf. Die vom überschüssigen $SO_2$ O H C l durch stehen an der Luft und dann Wasserzusatz befreite und endlich stark verdünnte Lösung wurde bis zur völligen Neutralisation mit Bariumcarbonat behandelt. Die heiss kolierte Flüssigkeit ergab aber beim Eindampfen so geringe Menge an Bariumsalz, dass die Vermuthung nahe lag, es dürfte sich dabei vorwiegend ein Sulfon gebildet haben und in dem Bariumsulfatniederschlage, mit demselben gemengt, zu suchen sein. In der That liess sich daraus mit heissem Alkohol ein Produkt, offenbar ein Sulfon, ausziehen, dass sich aber nicht rein auskrystallisieren liess, mit alkoholischer Kalilauge dagegen ein:

Aethylpseudocumolsulfosaures Kalium:

$(C_{11}H_{15}SO_3K)$

lieferte. Mehrfach umkrystallisiert, bildete dieses Salz recht schöne, glänzende, blattförmige Krystalle, in denen ein Molecül Wasser gefunden wurde.

Krystallwasserbestimmung:

1,1270 gr. lufttrockenes Kaliumsalz verloren nach mehrtündigem Erhitzen auf 140—150° an Gewicht 0,0694 gr.

Für $C_9 H_{15} SO_3 K + H_2O$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| 6.33% | $H_2O$ | 6.15% |

Das diesem Salz entsprechende, durch Neutralisieren mit $Ba CO_3$ in geringer Menge gewonnene:

## Aethylpseudocumolsulfosaures Barium

$(C_{11} H_{15} SO_3)_2 Ba$,

ist in kaltem sowohl wie in heissem Wasser schwer löslich, krystallisiert beim Eindampfen in schwach schimmernden, weissen Blättchen aus und enthält dann 3 Molecüle $H_2O$.

Krystallwasserbestimmung:

0.5750 gr. lufttrockenes Salz ergaben beim Erwärmen auf 140 – 150° 0,5255 gr. krystallwasserfreies Bariumsalz, erlitten also einen Gewichtsverlust von 0,0495 gr.

Für $(C_{11} H_{15} SO_3) Ba + 3 H_2 O$

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| 8.37% | $H_2O$ | 8.66%. |

Bariumbestimmung:

0,5255 gr. bei obiger Temperatur entwässertes Salz lieferten 0,2096 Bariumsulfat, mithin 0,1231 gr. Ba.

Für $(C_{11} H_{15} SO_3)_2 Ba$.

| berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|
| 23.18% | Ba | 23.42%. |

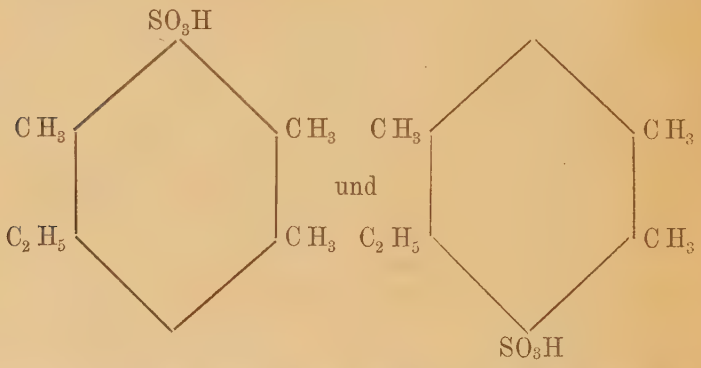
Zeigte nun dies Bariumsalz schon einen anderen Charakter als die ersterwähnte, mit $H_2 SO_4$ dargestellte Sulfonsäure in Form ihres Bariumsalzes, nämlich durch den verschiedenen Krystallwassergehalt (3 $H_2O$ gegen 1 $H_2O$), so trat die Verschiedenheit noch mehr zu Tage in dem zugehörigen Amidderirat, dem:

## Aethylpseudocumolsulfamid.

$(C_{11}H_{15}SO_2NH_2)$

Dieses wurde aus dem durch Zusammenreiben von Natriumsalz mit $PCl_5$ erziehlten, gleichfalls flüssigen Sulfochlorid durch Einwirkung von conc. Ammoniak gewonnen und krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weissen, seideglänzenden, recht zarten, aber noch mit blossem Auge wahrnehmbaren Nadeln. Ausser dem verschiedenen Aussehen der Krystalle, zeigte der bedeutend niedriger, bei 86° schon liegender Schmelzpunkt an, dass durch Schwefelsäurechlorhydrin eine andere Sulfosäure entstanden war als mittelst conc. $H_2SO_4$.

Unter der bereits begründeten Annahme, dass die Schwefelsäure keine Umbildung in dem symmetrischen Aethylpseudocumol bewirkt hat, resultieren für beide, in Salzen und Sulfamiden charakterisierte Sulfosäuren die Formeln:




Die Frage, welche von beiden Konstitutionsformeln der einen oder der anderen von beiden Sulfosäuren zukommen müsste, suchte ich vergebens zu lösen. Der passendste Weg dafür war, ein Phenol herzustellen, das die OHgruppe an Stelle der Sulfogruppe hätte, dasselbe in Ersterform der Oxydation zu unterwerfen und zu prüfen, ob die auf solche Art dargestellte Oxysäure mit $Fe_2Cl_6$

die Salicylsäurereaktion geben würde. In dem einen Falle müsste die $SO_3H$gruppe zur Aethylgruppe in der Ortostellung, im Falle der Nichtfärbung dagegen in der Metastellung sich befinden. Es war mir indessen, zumal bei der geringen Menge an Material nicht möglich aus den Salzen durch Kalischmelze die entsprechenden Phenole herzustellen, da auch bei dem vorsichtigsten Verfahren der grössere Theil des Natrium- oder Kaliumsalzes noch intakt blieb, während der andere schon eine unerwünschte Zersetzung erlitt, die sich namentlich durch einen an den ursprünglichen Kohlenwasserstoff lebhaft erinnernden Geruch kenntlich machte. Bei niederer Temperatur, bis 200°, trat die Reaktion überhaupt nicht ein.

Um für weitere Versuche mit conc. $H_2SO_4$, sowie zur Darstellung von Derivaten eine grössere Menge von dem symmetrischen Kohlenwasserstoff zu erlangen, den mir die Fittig'sche Synthese in unzureichendem Masse geliefert hatte und später auch zu liefern versprach, griff ich noch zur Friedel-Craft'schen Reaktion, bei der ja die Aethylgruppe, den sonstigen Fällen analog, sich an die vierte symmetrische Stelle anlagern durfte.

100 gr. Pseudocumol wurden mit 20 gr. Aluminiumchlorid und der molecularen Menge Bromäthyl in einem 2 Literkolben am Rückflusskühler anfangs in kaltem Wasserbad, zum Schluss unter Erwärmen gegenseitiger Einwirkung ausgesetzt. Die Reaktion trat sofort ein, verlief ziemlich ruhig und gleichmässig und war in 12 Stunden vollendet. Das Reaktionsprodukt wurde sorgfältig fraktioniert und das bei 206—209° Uebergegangene einer näheren Prüfung unterzogen. Zunächst wurde ein geringer Theil in ein Dibromprodukt übergeführt, dasselbe wies aber schon durch seine ungleichförmig ausgebildeten Krystalle sowohl, als auch ganz besonders durch sein ungleichmässiges Schmelzen darauf hin, dass ich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen bekommen hatte. Durch fraktionierte

Krystallisation vermochte ich nicht die vermutheten Dibromide von einander zu trennen. Das ich keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff mittelst der Friedel Craft'schen Synthese erhalten hatte, fand ich vollends bei den Verbindungen bestätigt, die ich aus der mit Schwefelsäurechlorhydrin in der üblichen Weise gewonnenen Sulfosäure darstellte. Im Gegensatz zu dem früher Beschriebenen bildeten sich hierbei keine Sulfone, dafür aber Sulfosäuren, deren Sulfochloride sich als Gemenge von zweien, einem flüssigen und einem festen, herausstellten, aus Aetherlösung sich nicht gesondert ausschieden, sondern erst nach vollständiger Verdunstung desselben am Boden der Krystallisationsschale sich absetzten und mechanisch nicht recht zu trennen waren.

Mit Wasser erwärmt und mit $BaCO_3$ bis zur Neutralisation versetzt, lieferten die Sulfosäuren Bariumsalze, welche allerdings den unternommenen Bestimmungen nach eine Aethyl- und drei Methylgruppen im Molecül haben mussten, aber von den früher besprochenen abwichen und namentlich einen Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zeigten. Durch fraktionierte Krystallisation liessen sich die Salze nicht trennen. Das Gemenge von Sulfochloriden liess sich durch Einleiten von Ammoniakgas in ihre alkoholische Lösung in ein solches von entsprechenden Sulfamiden überführen. Auch hier wandte ich wieder die fraktionirte Krystallisation, und zwar diesmal mit besserem Erfolg an. Aus sehr verdünntem Alkohol gelang es mir nach tagelangem Stehen zwei Krystallschichten zu gewinnen, von denen die untere ein bei 132° schmelzendes, schön krystallisierendes, zart nadelförmiges Sulfamid darstellte, die obere dagegen ein schon bei 87° schmelzendes Isomeres. Dies letztere gleicht nicht nur bezüglich der Schmelztemperatur, sondern auch in der Krystallform demjenigen Sulfamid, das ich bereits als Derivat der aus

dem symmetrischen Kohlenwasserstoff mittelst $SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ dargestellten Sulfosäure erwähnt habe.

Es ist mithin rückschliessend wohl anzunehmen, dass das Gemenge aus zwei Aethyltrimethylbenzolen bestand, von denen das eine zwar symmetrisch, aber mit einem gleich hoch siedenden Isomeren vermengt und von demselben erst auf Umwegen und unter grossem Verlust an Material zu trennen war.

Die Feststellung dieser Thatsache zwang mich, von meinem Bestreben, das symmetrische Aethyltrimethylbenzol gründlicher noch zu untersuchen, Abstand zu nehmen.

# Ueber Tripseudocumylphosphin- arsin und- stibin.

Die Kenntniss der den Stickstoffbasen entsprechenden Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen hielt sich überhaupt bis zum Jahre 1873 in den Grenzen der Fettreihe. Erst da bewies A. Michaelis die Existenzfähigkeit von Körpern dieser Art auch in der aromatischen Reihe durch die Darstellung und Charakterisierung des Phosphenylchlorids: $C_6 H_5 P Cl_2$[1])

Das Studium tertiärer Verbindungen der dem Stickstoff nahe stehenden Elemente in der Benzolreihe wurde noch später und zwar gleichfalls von A. Michaelis[2]) eingeleitet, nachdem es einige Jahre vorher Merz und Weith[3]) gelungen war, die erste tertiäre Aminbase der Benzolreihe darzustellen.

Als Material zur Darstellung des ersten, dem Triphenylamin analogen Arsenverbindung diente A. Michaelis und W. La Coste das Phenylarsenoxyd, welches aus dem Monophenylarsenchlorür mitelst $Na_2 CO_3$ gewonnen worden war.

Das Verfahren entsprach den Gleichungen:

$$C_6 H_5 As Cl_2 + Na_2 CO_3 = 2 Na Cl + CO_2 + C_6 H_5 As O \text{ und}$$

$$3 C_6 H_5 As O = (C_6 H_5)_3 As + As_2 O_3.$$

---

[1]) Ber. den chem. Ges. 1873; 601 und 816.

[2]) Ann. d. Chemie. 201, 237.

[3]) Berl. Ber. VI, 1514.

Auf diese Bildungsweise hatte A. Michaelis schon früher bei Besprechung seiner Untersuchungen über Monophenylarsenchlorür und dessen Derivate hingewiesen.[1]) Nachdem auch das Paratritolylarsin von La Coste in derselben Weise auf seine Veranlassung dargestellt worden war, fand er mit Gleichmann[2]) im Jahre 1882 eine bequemere Methode zur Darstellung des Triphenylphosphins aus Monophosphenylchlorür und Brombenzol mittelst metallischen Natriums, um sie nicht lange darauf mit A. Reese[3]) (1885) wesentlich zu verbessern. A. Michaelis liess nämlich direkt auf Phosphorchlorür und Brombenzol das Natrium einwirken und eröffnete durch dieses Verfahren einen bequemen Weg zur Gewinnung der mannigfaltigsten aromatischen tertiären Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen. Denn es stellte sich alsbald heraus, dass auf dieselbe Weise auch das Arsenchlorür und das Antimonchlorür in Reaktion gezogen werden kann, ja das auch das Siliciumtetrachlorid in gleicher Weise reagirt. So gelang denn auch die Darstellung des Triphenylstibins 1885, der drei möglichen Tritolylstibines und anderer entsprechender Verbindungen.

Von hohem Interesse für die theorethische Chemie resp. die Lehre von der Valenz ist das ebenfalls von A. Michaelis[4]) dargestellte Triphenylbismuthin welches ebenso wie die höheren Homologen durch Einwirkung einer Legierung von Wismuth mit Natrium auf Brombenzol (resp. höhere Monobromderivate) erhalten wurde.

Das Triphenylbismuthin bildet gleichsam den Abschluss von Verbindungen der dem Stickstoff analogen Elemente mit dreifachem Phenylrest.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. X. 624.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XV. 802.
[3]) A. Michaelis und A. Reese: Ber. d. chem. Ges. XV. 1610.
[4]) A. Michaelis u. A. Polis, Ber. d. chem. Ges. XX, 54; Michaelis u. Marquardt, Annalen der Chemie. 251, 323.

Wie zwischen den Alkylaminen einerseits und den aromatischen anderseits sehr charakteristische Abstufungen und Unterschiede sich bemerkbar machen, so treten auch bei den analogen Verbindungen des Arsens und Antimons, namentlich aber des Phosphors in der Benzolreihe unverkennbare Eigenthümlichkeiten hervor die zwischen ihnen und entsprechenden Körpern der aliphatischen Reihe eine bestimmte Grenze ziehen lassen. So erwiesen sich das Trimethylphosphin. noch mehr aber das Trimethylarsin und- stibin als starke Basen. Beim Triphenylphosphin sehen wir diese Eigenschaft bedeutend abgeschwächt, während Triphenylarsin und -stibin gar nicht mehr basisch sind, wohl aber noch die Fähigkeit haben, sich sehr leicht mit electronegativen Elementen zu verbinden.

Die Frage, ob dieser Charakter bei höheren Benzolderivaten dieser Gruppen noch grössere Modificationen erfahren würde, hat mich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis zur Darstellung von Tripseudocumylphosphin -arsin und -stibin, sowie ihrer hauptsächlichsten Derivaten veranlasst. Als Material diente mir das schon erwähnte symmetrische Brompseudocumol; ein bequemes Mittel zur Gewinnung dieser tertiären Verbindungen war mir in der oben angedeuteten Michaelis'schen Synthese gegeben.

## Tripseudocumylphosphin $(C_9 H_{11})_3 P$.

Zur Synthese dieser tertiären Phosphorverbindung wurden jedesmal 50 gr. Brompseudocumol mit 16 gr. $PCl_3$ ($^4/_3$ der berechneten Menge) in der 5 fachen Menge Ae-

ther gelöst und mit 25 gr. (dem Doppelten der berechneten Menge) Natrium in einem Literkolben am Rückflusskühler gegenseitiger Einwirkung ausgesetzt. Trotz absoluter Reinheit des angewandten Materials trat die Reaktion, die nach der Gleichung:

$$3\,C_9\,H_{11}\,Br + P\,Cl_3 + 6\,Na = (C_9\,H_{11})_3\,P + 3\,NaCl + 3\,Na\,Br.$$

verlaufen sollte, in der Kälte überhaupt nicht ein. Da beim Erwärmen der Aether sowohl wie auch dass Phosphorchlorür sich sehr leicht verflüchtigten, so habe ich das obere Ende des mit dem Kolben luftdicht verbundenen Kühlers mit einem nach unten gebogenen Chlorcalciumrohr versehen und an dasselbe noch ein langes dünneres Glasrohr angebracht, welches dann in Quecksilber 4 cm. tief eingetaucht wurde. Obwohl nun der Widerstand der Quecksilbersäule von Zeit zu Zeit noch unzureichend schien, so erwies sich doch diese Massregel als gut angebracht, denn erst nach ihrer Anwendung erzielte ich eine zu weiteren Versuchen ausreichende Ausbeute an Phosphin. Es ist noch zu bemerken, dass ich erst nach viertägigem Stehen in der Kälte, wobei keine Reaktion eintrat, ganz gelinde erwärmte; am dritten Tage, als die Reaction sichtbar wurde, entfernte ich die Flamme, um erst zum Schluss wieder die Temperatur des Leinölbades auf 40° zu erhöhen.

Die abfiltrierte aetherische Lösung enthielt verhältnissmässig wenig Tripseudocumylphosphin; die Hauptmenge gewann ich aus dem festen Rückstand mittelst wasserfreien heissen Benzols. Es geht daraus hervor, das das Tripseudocumylphosphin in Aether schwer löslich ist; bei späteren Reinigungsversuchen erwiesen sich ausserdem auch Alkohol und Petroleumäther als unzureichende Lösungsmittel. Das gewonnene Produkt ist aber leicht lösslich in Schwefelkohlenstoff, in verschiedenen Halogen-

alkylen und in einer Mischung von Petroleumäther und Bromäthyl oder Chloroform; daraus krystallisiert es in schönen, glänzenden, zarten Nadeln die bei 216—217° schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1432 Substanz lieferten 0,4360 $CO_2$ und 0,1138 $H_2O$.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ P$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 83.505% | 83.09% |
| H= | 8.505% | 8.72% |

Die Ausbeute betrug annähernd 30% der theoretischen.

## Tripseudocumylphosphinbromid.

$(C_9\ H_{11})_3\ P\ Br_2$

Behandelt man das Tripseudocumylphosphin in Benzollösung mit einer ätherischen Lösung von Brom in molecularem Verhältniss, so schlägt sich am Boden des Gefässes das Dibromadditionsprodukt als ein gelblich gefärbter, schwach glänzender Körper nieder. Es ist dies, ähnlich wie das Phosphorpentachlorid, eine durch Feuchtigkeit sehr leicht veränderliche Verbindung, so dass sie schon beim Unkrystallisieren sehr leicht zum Theil in das Oxyd übergeht, indem sie Brom gegen Sauerstoff austauscht. Bei 180° erleidet das Bromid eine Zersetzung.

Die Brombestimmung

wurde durch Glühen der Substanz mit reinem Calciumoxyd in einem schwer schmelzbaren Rohr, Lösen des Rohrinhalts in Salpetersäure und Fällen mit $Ag\ NO_3$ ausgeführt. Es ergab sich dabei folgendes Resultat:

0,1838 gr. Substanz gaben 0,1252 gr. Ag Br, darin also 0,0533 Br.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ P\ Br_2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Br.= | 29.20% | 28.99% |

Mit Wasser und Alkohol oder verdünnter alkoholischer Kalilauge gekocht, geht das Bromid wahrscheinlich in das entsprechende Hydroxyd über, das aber als Oxyd ausfällt. Bei der vorgenommenen Wasserbestimmung nämlich konnte ich keine wesentliche Gewichtsabnahme feststellen.

## Tripseudocumylphosphinoxyd

ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in kurzen, unterm Mikroskop erst wahrnehmbaren zugespitzten Prismen, die bei 222° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Existenz eines Oxydes, indem mir:

0.2086 gr. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6112 $CO_2$ und 0.1548 gr. $H_2O$ lieferten.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ PO$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 80.19% | 79.98% |
| H= | 8.18% | 8.25% |

Leitet man in die alkoholische Oxyd- oder Dibromidlösung Schwefelwasserstoff ein, so resultiert daraus ein Schwefeladditionsprodukt, das aber besser durch Kochen von Phosphin mit der berechneten Menge Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung zu gewinnen ist. Das auf diese Art gewonnene:

## Tripseudocumylphosphinsulfid
## $(C_9\ H_{11})_3\ P\ S$

krystallisiert am schönsten aus Alkohol und zwar in gut ausgebildeter Hexaederform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°. Ebenso wie das Triphenylphosphin mit Schwefelkohlenstoff kein Additionsprodukt liefert, so geht auch das Tripseudocumylphosphin mit demselben in eine derartige Verbindung nicht ein; die Additionsfähigkeit Schwefelkohlenstoff gegenüber ist also bei den aromatischen tertiären Phosphinen nicht mehr vorhanden.

Schwefelbestimmung:

0,2566 gr. Substanz ergaben 0,1148 gr. $BaSO_4$, hierin also 0,0199 Schwefel.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ P\ S$

| berechnet: | gefunden: |
|---|---|
| 7.62% | 7.73% |

Die Beständigkeit der Additionsverbindungen vom Phosphin ist sehr verschieden. Das sich leicht bildende Dibromid zersetzte sich, wie schon erwähnt, äusserst leicht, dagegen zeigte sich das Sulfid ebenso beständig, wie das aus der freien Base und Jodmethyl darstellbare:

## Tripseudocumylphosphoniummethyljodid.

$(C_9\ H_{11})_3\ P.\ C\ H_3.\ J.$

Dasselbe bildet sich glatt, wenn man das Phosphin in Jodmethyl unter Erwärmen auflöst und das überschüssige Lösungsmittel langsam verdunsten lässt. Der erhaltene Rückstand krystallisierte aus verdünntem Alkohol bei längerem Stehen in kleinen dünnen schimmernden Blättchen, die auf Thon gebracht und getrocknet bei 291° schmolzen. Die Jodbestimmung wurde gleichfalls durch Glühen der Substanz mit Kalk, Lösen des Rohrinhalts in $HNO_3$ und Fällen mit $AgNO_3$ ausgeführt. Das Resultat war folgendes:

0,2138 gr. Substanz lieferten 0,0932 gr. Ag J.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ P.\ C\ H_3.\ J$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| J= | 23,89% | 23 52% |

Die Bildung des Tripseudocumylphosphoniumjodids erfolgt nicht mit jener Leichtigkeit, welche bei der Darstellung des Triphenylphosphoniumjodids sich zu erkennen giebt. Gleichmann hat beobachtet, das beim Zusammenbringen von Triphenylphosphin mit $CH_3J$ die Reaktion sogar heftig wurde; Tripseudocumylphosphin lieferte mir dagegen das oben beschriebene Additionsprodukt erst beim gelinden Erwärmen.

Der Versuch, ein Phosphoniumhydroxyd rein darzustellen scheiterte an der leichten Zezsetzbarkeit der Phosphoniumbase. Ich goss zu frisch gefälltem, von Kalilauge völlig freiem Silberoxyd Tripseudocumylphosphoniumjodid in warmer Lösung so lange unter starkem Schütteln hinzu, bis eben alles Silberoxyd in dass Jodid umgewandelt zu sein schien.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$(C_9\ H_{11})_3\ P\ C\ H_3\ J + Ag\ O\ H =$$
$$(C_9\ H_{11})_3\ P\ C\ H_3\ O\ H + Ag\ J.$$

Darauf erwärmte ich die Lösung, filtrierte sie von dem Niederschlage ab, dampfte sie ein wenig ein, filtrierte sie abermals und wiederholte die Operation so lange, bis sich in der Porzellanschale beim Auskochen keine bräunlichen Partikelchen vom überschüssigen Silberoxyd zeigten. Bei Krystallisationsversuchen aber schied sich stets eine anfangs helle Masse aus, die an der Luft sich gelbbraun färbte und daraus auf eine Zersetzung schliessen liess. Auf rothes Lackmuspapier reagierte ihre Lösung ziemlich stark.

Das Tripseudocumylphosphin zeigt, mit Triphenylphosphin verglichen, im allgemeinen einen nur wenig veränderten Charakter. Bemerkenswerth ist nur, dass sich aus dem Bromadditiosprodukt kein Hydroxyd gewinnen liess, während das Triphenylphosphinbromid doch mit Kalilauge in alkoholischer Lösung ein solches lieferte und dieses dann isoliert werden konnte. Beim Tripseudocumylphosphin resultierte bei Krystallisationsversuchen gleich das Anhydrid.

## Tripseudocumylarsin.

$$(C_9\ H_{11})_3\ As.$$

Das dem besprochenen Phosphin entsprechende Arsin bildet sich bei völliger Analogie bedeutend leichter

und schneller. Während die Phosphinsynthese stets erst nach tagelangem Stehen und Erwärmen vor sich ging, trat die Reaktion bei Bildung des Arsins schon nach mehreren Stunden ein und verlief sogar zu heftig, sobald man durch beständiges Erwärmen die Einwirkung möglichst zu beschleunigen suchte. Ich verfuhr folgendermassen:

50 gr. Brompseudocumol, in einer fünffachen Menge Aether gelöst, versetzte ich mit 16 gr. (ein wenig über die berechnete Menge) in Aether gelöstes Arsenchlorür und fügte dann 21 gr. (das Doppelte der berechneten Menge) Natrium, in dünnen Scheiben geschnitten, hinzu. Der $1^1/_2$ Liter fassende Kolben, worin sich dies Gemisch befand, wurde luftdicht mit einem aufrechtgestellten Kühler verbunden und in ein wenig angewärmtes Wasserbad gebracht. Die Temperatur des Wasserbades wurde bei 30 bis 35° erhalten, aber sofort nach dem Eintritt der Reaktion (in der vierten Stunde) auf 20° gemässigt. Die Einwirkung machte sich alsbald kenntlich durch das Ausscheiden eines schönen krystallinischen Produktes. Am folgenden Tage erwärmte ich das Wasserbad längere Zeit über die Siedetemperatur des Aethers, destillirte denselben ab, zog den Kolbeninhalt mehrere Male mit heissem Benzol aus und überliess die abfiltrierten Lösungen der Krystallisation. Allmählig schied sich das Tripseudocumylarsin in schneeweissen, recht zarten Nadeln aus, die in völlig reinem Zustande bei 222—223° schmolzen.

Der Gleichung:

$$3\,C_9\,H_{11}\,Br + As\,Cl_3 + 6\,Na =$$
$$As\,(C_9\,H_{11})_3 + 3\,Na\,Cl + 3\,Na\,Br$$

entsprechend, habe ich das Tripseudocumylarsin in annäherend quantitativer Menge erhalten.

Dasselbe ist, wie schon oben angedeutet, in Aether und zwar selbst bei dessen Siedetemperatur unlöslich,

wenig löslich in Alkohol und Petroleumäther, dagegen zerfliesst es leicht im angewärmten Benzol.

Elementaranalyse:

In der üblichen Weise im Schiffchen verbrannt, lieferte die Substanz 0,5% Kohlenstoff zu wenig. Wegen der schweren Verbrennbarkeit ist es daher zweckmässiger, die Substanz mit Kupferoxyd zu vermengen und in längerer Schicht in's Rohr zu bringen. Bei Anwendung dieser Massregel war das Resultat folgendes:

0,2312 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6336 $CO_2$ und 0,1660 $H_2O$, hierin also 0,1728 C und 0,0184 H.

Für $(C_9\ H_{11})_3\ As$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 75.0% | 74.74% |
| H= | 7.63% | 7.96% |

Die Arsenbestimmung habe ich mittelst Brom und Wasser bei 220° im zugeschmolzenen Rohr eingeleitet. Vom überschüssigen Brom durch Abdampfen befreit, mit $H_2S$ gefällt und in rauchender Salpetersäure gelöst, wurde das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium gefällt und diese auf 100° erhitzt und gewogen.

1,2741 gr. Substanz gaben 0,5285 $NH_4.Mg.As.O_4$ darin also 0,2190 gr. As.

Für $As\ (C_9\ H_{11})_3$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| As= | 17.36% | 17.19%. |

## Tripseudocumylarsinbromid:

$(C_9\ H_{11})_3\ As\ Br_2$

Aehnlich, wie das oben charakterisirte Phosphin zwei Bromatome aufzunehmen vermag, so liefert auch Tripseudocumylarsin, in Benzol gelöst, auf Zusatz einer berechneten, in Petroleumäther, Aether oder Benzol gelösten Menge Brom das Dibromadditionsprodukt.

Dasselbe schlägt sich dann am Boden des Gefässes nieder und bildet ein gelblich gefärbter Pulver, welches in Benzol, Aether und Ligroïn unlöslich ist und wegen seiner Unbeständigkeit aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform und Bromäthyl, sich nicht krystallisieren lässt. Auch bei versuchter Schmelzpunktsbestimmung äusserte sich die Unbeständigkeit des Bromids in der bei 224 – 226° erfolgenden Zersetzung.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1884 gr. Substanz lieferten, mit Calciumoxyd in schwer schmelzbarem Rohr geglüht, nach dem üblichen weiteren Verfahren 0,1172 gr. Ag Br. mithin 0,0498 Br.

Für $(C_9 H_{11}) As Br2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Br= | 27.02% | 26.48% |

Trotz des oben Gesagten ist das Arsinbromid doch noch beständiger zu nennen als das erwähnte Phosphinbromid. Denn abgesehen davon, dass die Zersetzung des letzteren bei viel niedrigerer Temperatur eintritt, ging es ja schon auf Zusatz von Wasser zur warmen alkoholischen Lösung desselben sofort in das Hydroxyd über, um sich dann als Oxyd beim Krystallisieren auszuscheiden. Das Arsinbromid erleidet eine soweit gehende Zersetzung unter denselben Bedingungen nicht.

Löst man es nämlich in Alkohol und verdünnt die Lösung mit der gleichen Menge Wasser, so entsteht ein Körper, der noch die Hälfte der ursprünglichen Menge Brom enthält, während die andere Hälfte gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, nämlich das:

## Tripseudocumylarsinbromhydroxyd.

$(C_9 H_{11})_3 As. Br O H.$

Sowohl die Elementaranalyse wie auch die Brombestimmung ergaben, dass diese Verbindung vorlag.

Elementaranalyse:

0,1762 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit CuO mit vorgelegter Silberspirale 0,3946 gr. $CO_2$ und 0,1076 $H_2O$.

Für $(C_9 H_{11}) As Br O H$.

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 61.24% | 61.06% |
| H= | 6.42% | 6.75% |

Brombestimmung:

0,1784 Substanz gaben (nach dem Verfahren mit Kalk im schwerschmelzbaren Rohr) 0,0628 Ag Br, mithin 0,0267 gr. Br.

Für $(C_9 H_{11})_3 As O H Br$.

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Br. | 15.12% | 14.96% |

Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe ist der Schmelzpunkt im Vergleich zu der Muttersubstanz bedeutend gesunken, er liegt nämlich schon bei 108°. An der Luft ganz beständig, lässt sich dieses Arsinbromhydroxyd leicht in das Dihydroxyd überführen, wenn man seine alkoholische Lösung mit hinreichender Menge Kalilauge versetzt und aufkocht. Das

## Tripseudocumylarsinhydroxyd.

$(C_9 H_{11})_3 As (O H)_2$

kann natürlicherweise ebenso gut direkt aus dem Dibromid erhalten werden, wenn man dasselbe in warmer alkoholischer Lösung mit Kalilauge digeriert und die Lösung in eine grössere Menge Wasser hineingiesst. Dabei scheidet sich eine anfangs ölige, allmälig erstarrende Masse ab, die merkwürdigerweise beim Krystallisieren einen grösseren Wassergehalt zeigt, als man erwarten dürfte. Aus einer Mischung von 1 Molecül Alkohol und 3—4 Molecülen Wasser nämlich scheidet sich diese Verbindung in Krystallen aus, deren Wassergehalt (ausschliesslich des

Hydroxylwassers) 4 Molecülen entspricht. Die Krystalle verwittern leicht an der Luft und verlieren ihr Krystallwasser über Schwefelsäure. Aus Alkohol scheidet sich das reine Hydroxyd amorph aus.

Eine Wasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

0,5684 gr. der krystallwasserhaltigen Substanz verloren auf 120° erhitzt 0,0922 gr. an Gewicht.

Für $(C_9H_{11})_3\ As(OH)_2 + 4H_2O$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 16.72% | 16.21% |

Ueber Schwefelsäure getrocknet, zeigten 0,6746 gr. Substanz eine Gewichtsabnahme von 0,0282 gr. beim nachherigen Erhitzen auf 120°.

Für $(C_9H_{11})_3\ As(OH)_2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 3.86% | 4.18% |

## Tripseudocumylarsinoxyd.

$(C_9H_{11})_3\ AsO.$

resultiert aus dem bei 120° getrockneten Hydroxyd und schmilzt bei 227–228°.

Elementaranalyse:

I. 0,1432 gr. Substanz lieferten mit CuO verbrannt, 0,3768 gr. $CO_2$ und 0,0980 gr. $H_2O$.

II. 0,1596 gr. Substanz lieferten auf demselben Wege 0,4210 gr. $CO_2$ und 0,1044 gr. $H_2O$.

Für $(C_9H_{11})_3AsO$

| | berechnet: | gefunden: I. | gefunden: II. |
|---|---|---|---|
| C | 72.34% | 71.77% | 71.93% |
| H | 7.36% | 7.59% | 7.26% |

Um auch das Schwefeladditionsprodukt zu erhalten, habe ich zunächst das Dibromid und dann das Oxyd in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, aber nach mehrstündigem Einleiten stellte es sich heraus

dass anstatt des gesuchten Additionsproduktes das freie Arsin sich zurückgebildet hatte. Da beim Kochen des Arsins mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff ebenso wenig das Sulfid zu gewinnen war, so lässt sich aus alledem der Schluss ziehen, dass dies Arsin Schwefel gegenüber additionsunfähig sein dürfte.

Eine dem Tripseudocumylphosphoniummethyljodid analoge Arsenverbindung bildete sich auch bei längerem Kochen der freien Base mit Jodmethyl nicht, während doch solche Arsoniumjodide in der Fettreihe mit der grössten Leichtigkeit zu Stande kommen.

## Tripseudocumylstibin.

$(C_9 H_{11})_3$ Sb.

Bei der Darstellung von Tripseudocumylstibin habe ich das Verfahren insofern abzuändern versucht, dass ich — um eventuell eine höhere Temperatur zur Wirkung kommen zu lassen — an Stelle des Aethers wasserfreies Benzol als Verdünnungsmittel anwandte. Indessen hat sich eine grössere Wärmezufuhr — wie unten näher auszuführen ist — als überflüssig erwiesen, und das bei diesem Verfahren in geringer Menge entstandene Stibin war derartig mit harzigen Nebenprodukten verunreinigt, dass ich doch wieder Aether als Verdünnungsmittel anwandte. Das Mengenverhältniss der Ausgangsstoffe war ungefähr dasselbe, wie beim Phosphin und Arsin.

50 gr. Brompseudocumol mit der fünfachen Menge absoluten Aethers wurden in einen $1^1/_2$ Literkolben gebracht, zu der Lösung 24 gr. ($^6/_5$ der berechneten Menge) Antimonchlorür in Benzollösung hinzugefügt und das Gemisch mit 23 gr. (dem Doppelten der berechneten Menge) dünngeschnittenen metallischen Natriums versetzt. Der

Kolben wurde dann mittelst eines gut schliessenden Propfens mit aufsteigendem Kühler verbunden und, da die Reaktion sofort begann und heftig zu werden drohte, in ein Gemisch von Wasser und Schnee hineingebracht. Schon nach Verlauf von 3 Stunden konnte man das Reaktionsprodukt als eine schneeweisse Schicht über das Natrium gelagert bemerken. Am folgenden Tage wurde der Kolbeninhalt noch einige Stunden erwärmt, darauf der Aether abdestilliert und der Rückstand mit heissem Benzol behandelt. Aus der abfiltrierten Lösung scheidet sich das Stibin scheinbar amorph aus; unterm Mikroskop jedoch liessen sich kleine dünne Stäbchen erkennen. Auch aus anderen Lösungsmitteln, wie Bromäthyl und Chloroform schied sich das Stibin nicht in solchen Krystallen aus, die dem unbewaffneten Auge sichtbar wären.

In Alkohol und Aether ist es unlöslich. In völlig reinen Zustande schmilzt es bei 220°.

Elementaranalyse:

I. 0,2936 gr. Substanz lieferten mit Kupferoxyd vermengt und verbrannt, 0,7266 gr. $CO_2$ und 0,1838 gr. $H_2O$.

Für $(C_9H_{11})_3$ Sb.

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 67.92% | 67.47% |
| H= | 6.92% | 6.94% |

II. 0,2524 gr. Substanz gaben auf demselben Wege 0,6268 $CO_2$ und 0.1594 $H_2O$.

| | gefunden: |
|---|---|
| | 67.74% |
| | 7.02% |

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz mit Natronkalk in einem dünneren schwer schmelzbaren Rohr unter Durchleitung von Luft und Sauerstoff vorsichtig verbrannt, der Rohrinhalt in conc. Salzsäure gelöst und das Antimon mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Der ge-

trocknete Niederschlag wurde dann mit rauchender Salpetersäure oxydiert und Antimon in Form von $Sb_2O_4$ gewogen.

0,2554 gr. Substanz lieferten auf diesem Wege 0,0792 gr. $Sb_2O_4$, mithin 0,0625 gr. Sb.

Für $(C_9H_{11})_3$ Sb

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Sb | 25.15% | 24.47% |

Von den drei möglichen Halogenadditionsprodukten wurde das:

## Tripseudocumylstibinbromid

$(C_9H_{11})_3$ $SbBr_2$

dargestellt. Es bildet sich ohne weiteres, wenn man Brom in ätherischer Lösung zu dem in Benzol gelösten freien Stibin so lange hinzusetzt bis die Gelbfärbung eben nicht mehr verschwindet. Beim Verdunsten des Benzols setzt sich das Bromid als Krystallkuchen am Boden des Gefässes ab, um auf Zusatz von Alkohol beim Reiben mit einem Glasstab pulverförmig zu zerfallen. Es ist schwer löslich in Benzol und Aether, dagegen ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Eisessig, erlangt aber auch mit Hilfe dieser Lösungsmittel keine ausgesprochene Krystallform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 242°.

Brombestimmung:

0,2062 gr. Substanz, mittelst Kalk in schwer schmelzbaren Rohr erhitzt, lieferten mit $AgNO_3$ 0,1208 gr. Ag Br, darin also 0,0514 Br.

Für $(C_9H_{11})_3$ $SbBr_2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| Br₂ | 25.11% | 24.92% |

Das Tripseudocumylstibinbromid ist bedeutend beständiger als das analoge Phosphindibromid und selbst das Arsinbromid. Wasser führt in seiner alkoholischen Lösung keine Veränderung mehr herbei und die Umwandlung in das:

## Tripseudocumylstibinhydroxyd.

$(C_9 H_{11})_3 Sb(OH)_2$

lässt sich erst beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge bewerkstelligen. Dasselbe scheidet sich amorph aus, wenn man nach solcher Umsetzung das Gemisch in ein grösseres Quantum Wasser giesst Auch bei sehr langsamem Verdunsten seiner Lösung lässt es sich nicht krystallisiert erhalten. Es ist unlöslich in Benzol und Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol und selbst in einer Mischung von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol. Auf 120° erhitzt geht das Hydroxyd unter Wasseraustritt in das entsprechende Oxyd über.

Wasserbestimmung:

0,3106 gr. Substanz erlitten bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0116 gr.

Für $(C_9 H_{11}) Sb(OH)_2$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| $H_2O$= | 3.52% | 3.73% |

## Tripseudocumylstibinoxyd

$(C_9 H_{11}) SbO.$

zeigt nicht mehr die schneeweisse Farbe seines Hydrates. Mit dem Wasserverlust macht sich gleichzeitig das Auftreten einer hellgrauen Färbung bemerkbar, wobei aber sonst der Charakter der Muttersubstanz unverändert bleibt.

Die Elementaranalyse

nämlich spricht volkommen für die Existenz eines Tripseudocumylstibinoxyds.

0,1948 gr. Substanz gaben, mit Kupferoxyd gemengt und verbrannt, 0,4678 gr. $CO_2$ und 0,1212 gr. $H_2O$.

Für $(C_9 H_{11})_3 SbO$

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| C= | 65.7% | 65.45% |
| H= | 6.69% | 6.87% |

Das Stibinoxyd schmilzt bei 257°.

Behandelt man das Stibinbromid mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung, so tritt, ähnlich wie beim Arsin, keine Substitution des Schwefels an Stelle der beiden Bromatome, sondern eine Reduktion ein. Ueberhaupt scheint auch hier ein Schwefeladditionsprodukt kaum existenzfähig zu sein, da ausserdem weder das Oxyd, bei ebensolcher Behandlung mit $H_2S$, noch auch das freie Stibin beim Kochen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff, in ein solches sich überführen liess. Auch gegen Methyljodid zeigte sich das Tripseudocumylstibin vollständig indifferent.

Zum Schlusse möge es mir erlaubt sein, an die oben mitgetheilten Ergebnisse einige Betrachtungen zu knüpfen. Fällt einerseits gleich auf den ersten Blick die bis in Einzelheiten greifende Analogie der drei Tripseudocumylverbindungen auf, so darf gleichzeitig eine Verschiedenheit nicht übersehen werden, die sich vom Phosphin zum Stibin hin und umgekehrt in einer interessanten Abstufung kund giebt. So z. B. erfordert die Phosphinsynthese zum Gelingen neben verhältnissmässig langer Einwirkungszeit eine ziemlich beträchtliche Wärmezufuhr, das Arsin bildet sich nach kurzem Anwärmen leicht und schnell ohne weitere Wärmezufuhr, bei der Bildung des Stibins endlich ist gar eine sorgfältige Abkühlung nöhtig, da die Reaktion sofort eintritt und unter grosser Wärmeentwickelung sonst eine gleichzeitige Bildung von unliebsamen Nebenprodukten erfolgt. Da nun bei der Bildung von $P Cl_3$, $As Cl_3$ und $Sb Cl_3$ eine Gradation in thermochemischen Verhalten gerade nach derselben Richtung verläuft und dem entsprechend auch das Phosphorchlorür am unbeständigsten, das Antimonchlorür dagegen am be-

ständigsten ist, so kann man die stufenweise leichtere Bildung nicht etwa dem immer leichter sich abspielenden Zersetzungsprocess der entsprechenden Chlorüre zuschreiben, sondern man ist gezwungen anzunehmen, dass mit Erhöhung des Atomgewichtes sowie des metallischen Charakters die Bindung von Phosphor, Arsen und Antimon mit Pseudocumylresten immer leichter zu Stande kommt und wohl auch immer fester wird.

Auffalend ist ferner die Abstufung im Krystallisationsvermögen. Allen 3 Basen ist es gemeinschaftlich, dass sie nadelförmig krystallisieren, doch ist dabei die Ausbildung der Krystalle sehr verschieden. Am deutlichsten ist die Krystallform beim Phosphin zu erkennen. zarter und kleiner sind die Arsinkrystalle, während das Stibin dem blossen Auge amorph erscheint.

Die Bromadditionsprodukte weisen gleichfalls eine bemerkenswerthe Gradation auf. Während nämlich das Phosphinbromid beim Kochen mit Wasser beide Bromatome verliert und in das Oxyd übergeht, das Stibinbromid dem entgegen völlig unangegriffen bleibt, zeigt das Arsin wieder unter denselben Bedingungen ein mittleres Verhalten: es tauscht ein Bromatom gegen die Hydroxylgruppe aus, behält aber noch die Hälfte des ursprünglichen Bromgehalts.

Weitere Derivate stellen gewissermassen Arsin und Stibin zusammen dem Phosphin gegenüber. So ist z. B. das Phosphinhydroxyd, wie oben erwähnt, bei der Krystallisation in das entsprechende Oxyd unter Wasseraustritt übergegangen, als existenzfähig dagegen erwiesen sich die Hydroxyde des Arsins und Stibins und liessen sich erst bei höherer Temperatur in die Oxyde überführen. Umgekehrt lieferten diese Basen keine Schwefeladditionsprodukte auf demselben Wege, der mich verhältnissmässig leicht zu dem schön krystallisierenden Sulfid des Phosphins gelangen liess.

Auch für Methyljodid zeigte sich nur das Phosphin empfindlich, für die beiden anderen Basen war dies Reagens bei allen Versuchen nur ein Krystallisationsmittel.

So findet man neben aller Analogie stets auch ein abweichendes Verhalten, wobei zwar das Arsin oft den mittleren Charakter verräth, in vielen Fällen jedoch (der grösseren Aehnlichkeit des Arsens mit dem Antimon als mit dem Phosphor entsprechend) dem Stibin näher gerückt erscheint.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt, und zwar zum Teil auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Töhl, zum Teil auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis.

Es sei mir vergönnt, beiden hochverehrten Herrn Lehrern für das mir bei der Ausführung derselben stets gezeigte Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.